silikate sind, in welchen ein Teil des O durch S ersetzt ist¹⁴⁾.

Auf die Frage, welches Borat die Blaufärbung erzeuge, gibt die Analyse eines kieselsäurefreien Ultramarins Auskunft. Zur Herstellung wurde nur die möglichst geringste Borsäure, die zur Bildung der blauen Farbe erforderlich ist, hinzugesetzt. Die Analyse ergab¹⁵⁾:

22,95% Na₂O,
76,78% B₂O₃.

ein Borat, daß als Triborat, Na₂O.3B₂O₃ anzusehen ist.

Glüht man Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Pentaborate der Reihe nach im H₂S- bzw. CS₂-Strome, so kann man konstatieren, daß erst Triborate die Blaufärbung geben, jedoch aus Tetraboraten sich besonders schöne Gläser erhalten lassen.

Für diese Versuche eignen sich auch mit Vorteil Kaliumborate, und erzielte ich die tiefsten Färbungen mit einem Borate von der Zusammensetzung 23,86% K₂O, 76,14% B₂O₃¹⁶⁾.

Borate, die im allgemeinen durch Schwefel blau gefärbt werden, erhalten, im Schwefelwasserstoffstrome geglüht, eine Blaufärbung, die bei fortgesetzter Behandlung dunkler und schließlich schwarz wird. Die Sulfid- und Sulfidreaktion dieser schwarzen Gläser ist stärker als in dunkelblauen Ultramarinen.

Da Bor und Aluminium verwandte Elemente sind und beide in die dritte Gruppe des periodischen Systems der Elemente eingereiht erscheinen, ist eine innige Beziehung ihrer Ultramarine anzunehmen.

¹⁴⁾ Veröff. ind. Ges. Mülh. 45, 193 (1875).
Dingl. Journ. 220, 337, 481 (1875).

¹⁵⁾ Einwage
0,4134
0,2171 Na₂SO₄; 22,94% Na₂O,
Einwage 0,6870
15,40 ccm KOH
J(KOH) 0,9787 76,78% B₂O₃.
¹⁶⁾ Einwage
0,4506
4,50 ccm H₂SO₄
(J 0,50684 auf normal
2,28078) d. i. 23,86% K₂O.

Gelegentlich des Umschmelzens dieses Borates in einem völlig reinen Platintiegel wurde bei Anwendung einer Leuchtgasflamme eine ausgesprochene Blaufärbung erhalten. Das verwendete Borat war nach vorgenommener Analyse völlig frei von fremden Substanzen. Da wiederholte Versuche mit Leuchtgas dasselbe Resultat ergaben, bei Verwendung eines Barthel'schen Spiritusbrenners diese Erscheinung nicht zeigten, so konnte nur der Schwefelgehalt des Leuchtgases Ursache der Verfärbung sein.

Die Mengen des aufgenommenen Schwefels durch Gewichtszunahme zu ermitteln, ergaben keine völlig zuverlässigen Zahlen, da Borate beim starken Glühen einen Gewichtsverlust zeigen, um so mehr, als die Operation in diesem Falle viele Stunden fortgesetzt werden muß. Vgl. diesbezüglich die Angaben von Sigmund Waldbott, Ann. Soc. 16, 410—418 (000); Chem. Centralbl. 1894, II, 268; Dammern N. IV, 666 [1903]. Entwässertes Borax erleidet beim Erhitzen einen Gewichtsverlust, der von der Oberfläche abhängig und der Erhitzungszeit annähernd proportioniert ist.

Beide erscheinen als homogene Körper, die mit, HCl versetzt, H₂S entwickeln und hohe Temperaturen nicht ohne Entfärbung ertragen können. Oxydationsprozesse, wie Schmelzen im Sauerstoffstrome sowie Glühen mit Salpeter oder Kaliumchlorat bewirken Entfärbung; Glühen im Wasserstoffstrome wirkt auf beiderlei Ultramarine bei niederen Temperaturen analog, endet bei den höchsten Temperaturen mit der Zerstörung des Farbstoffs bei den Borultramarinen. Auch durch naszierenden Wasserstoff und andere Reduktionsmittel werden beiderlei Ultramarine zerstört.

Die Entstehung der Blaufärbung bei Borultramarinen beginnt bei einer Temperatur von etwa 700°, welche Temperatur nach Guimets Untersuchungen auch jene ist, bei welcher die Färbung der Aluminiumultramarine beginnt.

R. Hoffmann ist der Ansicht, daß bei der Umwandlung der Aluminiumultramarinmasse in blaues Ultramarin eine innere Umlagerung des Schwefels stattfindet, die er auf einen inneren Oxydationsvorgang zurückführt. Guckelberger wies in seiner Abhandlung darauf hin, daß es überflüssig sei, Na₂S zur Bildung des Kieselsäuretonerdeultramarins heranzuziehen, und gibt dem Schwefel eine intraradikale Stellung. Nach Brögger-Bäckstrom ist das Ultramarin eine Sodalithverbindung mit verketteten Schwefelnatrium-Aluminiumgruppen.

Einer besonderen Verkettung des Schwefels und der Ansicht, daß Schwefel nicht als elementarer Schwefel oder Na₂S im Ultramarin auftritt, widersprechen die Reaktionen des Borultramarins nicht, im Gegenteil sind sie eine Stütze der Annahme, daß Natriumsulfid und elementarer Schwefel als solche nicht im blauen Ultramarin als wesentliches Prinzip vorhanden sind.

Das im Kieselsäure-Aluminiumultramarin auftretende Sulfat, sowie Thiosulfat, ist nach dem Verhalten des Borultramarins zu schließen, als Verunreinigung anzusehen. Die Sulfite im Borultramarin können zum Teile bei der Substitution des Sauerstoffs entstanden sein. Wasser, sowie die Gegenwart von Luft spielt für die Erzeugung der Borultramarine keine Rolle.

Zum Schlusse meiner Abhandlung statt ich Herrn Hofrat Prof. Dr. Wilhelm Gintl für seine bereitwilligen Ratschläge besten Dank ab, sowie ich auch Herrn Prof. Otto Gras in Prag für die Unterstützung bei der Ausführung mancher Operationen bestens danke.

Elbogen, im Februar 1906.

Ein Darstellungsverfahren für s-Tetrachloräthan und Hexachloräthan.

Von Dr. phil. F. MICHEL, Staßfurt.

(Eingeg. d. 4./5. 1906.)

Dadurch, daß man Acetylen bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur in Brom einleitet, welches von einer Schicht Wasser bedeckt ist, läßt sich bekanntlich eine Anlagerung des Broms

an das Acetylen glatt herbeiführen. Das im wesentlichen aus s-Tetrabromäthan bestehende Produkt ist nach dem Entsäuern durch Schütteln mit verd. Natronlauge und dem Entwässern mit Chlorcalcium genügend rein, um vermöge seines hohen spez. Gew. (2,96) zur Trennung von Mineralien und dgl. auf Grund der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte zu dienen. Als geeignetes Verdünnungsmittel für diesen Zweck hat sich Terpentinöl erwiesen.

Die analoge Chlorverbindung $\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$ läßt sich hingegen durch direkte Vereinigung von Acetylen und Chlor nicht darstellen, da unter gewöhnlichen Verhältnissen die beiden Gase bei ihrer Mischung explodieren, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von molekularem Kohlenstoff. Man ist daher auf die Benutzung eines Chlorüberträgers angewiesen. Als solcher diente im vorliegenden Fall bisher ein Gemisch von Äthylenchlorid und Aluminiumchlorid (Mouneyrat, Bll. Soc. chim. Paris [3] 19, 447—452 [1898]), ferner Antimonpentachlorid (Berthelot und Jungfleisch, Liebigs Ann., Suppl. 7, 253—254 [1871]; ferner Sabanejeff, Liebigs Ann. 216, 262 [1883]).

Die für die Technik wertvollen Eigenschaften des Acetylentetrachlorids, hauptsächlich sein Lösungsvermögen für gewisse Substanzen, gaben die Veranlassung, ein Verfahren zu suchen, welches der eben genannten, kostspieligen Chlorüberträger nicht bedarf. Ein solches wurde auf Grund folgender Erwägungen gefunden.

Das Acetylentetrachlorid läßt sich betrachten als ein Homologes des Tetrachlorkohlenstoffs, da die Moleküle dieser beiden Körper um CH_2 differieren. Letzteren kann man aber, außer durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Antimonchlorid (Hofmann, Liebigs Ann. 115, 264 [1860]), darstellen durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Schwefelchlorür bei Gegenwart von Eisenpulver (D. R. P. 72 999): $\text{CS}_2 + 2\text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + 6\text{S}$. Es wurde daher versucht, in dieser Reaktion den Schwefelkohlenstoff durch das ebenfalls stark endothermische Acetylen zu ersetzen, indem in ein zum Sieden erhitztes Gemisch von Schwefelchlorür mit etwa 1—2% Ferrum reductum trockenes Acetylgas eingeleitet wurde. Da die Bildung sehr reichlicher Mengen von Hexachloräthan nachgewiesen werden konnte, ergab sich, daß nicht allein die beabsichtigte Anlagerung von Chlor an das Acetylen, sondern auch eine Substitution der beiden Wasserstoffatome herbeigeführt worden war. Schwefelchlorür allein, ohne Zusatz von Eisenpulver, erwies sich unwirksam als Chlorüberträger. Es wurde daher folgender Versuch ausgeführt:

In ein Gemisch von Schwefelchlorür mit 3% Ferrum reductum wurde Chlor eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 60% festgestellt werden konnte, dann das Gemisch, nach Entfernung des im Apparat vorhandenen freien Chlors, bei Zimmertemperatur mit Acetylen nahezu gesättigt. Das dickflüssige Reaktionsprodukt wurde aus einem auf 140° erhitzten Chlorcalciumbade unter einem Druck von 150 mm Quecksilber abdestilliert, das gelbe Destillat zur Zerlegung beigemengten Schwefel-

chlorürs längere Zeit mit Wasser geschüttelt und zuletzt mit Wasserdampf abgetrieben. Nach der Trennung des übergegangenen farblosen Öls von der darüberstehenden Wasserschicht und dem Trocknen mit Chlorcalcium konnte durch fraktionierte Destillation s-Tetrachloräthan abgeschieden werden.

Diese Versuche bilden die Grundlage für die nachstehend beschriebenen Darstellungsverfahren, welche dem Salzbergwerk Neustaßfurt durch Patente geschützt sind.

s - Tetrachloräthan.

In ein Gemisch von Schwefelchlorür mit etwa 1% seines Gewichtes Ferrum reductum leitet man Chlor, dann, nach Verdrängung der unabsorbierten Reste dieses Gases durch Kohlendioxyd, einen durch Chlorcalcium getrockneten Strom von Acetylen. Einen Teil der hierbei entstehenden Reaktionswärme beseitigt man durch gelinde Kühlung, so daß die Temperatur des Gemisches nicht über 40° steigt. Sobald die Absorption an Lebhaftigkeit nachläßt, unterbricht man das Einleiten des Acetylens, entfernt die im Apparat noch vorhandenen Reste dieses Gases durch einen Strom von trockenem Kohlendioxyd und leitet dann Chlorgas in das Reaktionsgemisch. Nachdem so die Mischung zur Aufnahme von neuen Mengen Acetylen befähigt worden ist, verdrängt man das im Absorptionsapparat vorhandene, nicht absorbierte Chlor durch Kohlendioxyd und leitet unter Regulierung der Temperatur Acetylen ein. Dieses wechselweise Einleiten der beiden reagierenden Gase setzt man so lange fort, bis die Absorption an Lebhaftigkeit zu wünschen übrig läßt.

Um das erhaltene Produkt aufzuarbeiten, sättigt man es zuletzt annähernd mit Acetylen, so daß nur noch ein geringer Gehalt von Schwefelchlorür vorhanden ist. Nachdem man diesen durch anhaltendes Schütteln mit Wasser beseitigt hat, treibt man das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf ab. Das übergegangene schwere Öl wäscht man mit verdünnter Sodaaflösung, trennt es mechanisch von dieser, trocknet es mit Chlorcalcium und zerlegt es durch fraktionierte Destillation in seine Bestandteile: s-Tetrachloräthan (Kp. 147°), Pentachloräthan (Kp. 159°) und Hexachloräthan (F. u. Kp. 186°); die beiden letztgenannten sind nur in relativ geringer Menge vorhanden. Im „Vorlauf“ findet sich Trichloräthylen (Kp. 88°)

Hexachloräthan.

Man leitet durch ein in gelindem Sieden befindliches Gemisch von Schwefelchlorür mit etwa 1 bis 2% Ferrum reductum, welches in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben enthalten ist, trockenes Acetylen ein. Daß hierbei eine Reaktion stattfindet, gibt sich äußerlich schon dadurch zu erkennen, daß in der ganzen Flüssigkeit feine Gasbläschen aufsteigen. Sobald die Einwirkung nachläßt, verdrängt man die im Absorptionsapparat vorhandenen Gase durch Kohlendioxyd und leitet in die heiße Flüssigkeit so lange Chlor ein, bis sich gelbe Dämpfe zeigen, welche durch den Kühler nicht mehr vollkommen verdichtet werden können. Nach Verdrängung der im Apparat befindlichen Gase

durch Kohlendioxyd wird wieder Acetylen eingeleitet und so fort.

Um aus dem Gemisch das Hexachloräthan abzuschcheiden, läßt man zuletzt so viel Chlor absorbieren, daß aller Schwefel in Schwefelchlorür übergeführt ist. Die noch heiße Flüssigkeit gießt man von der zum Teil an der Gefäßwandung haftenden schwarzen, amorphen Ausscheidung ab und läßt sie erkalten. Hierbei kristallisiert ein Teil des Hexachloräthans aus, den man gut absaugt und zwischen Fließpapier preßt. Die Mutterlauge wird nach Zusatz von etwas Eisenpulver am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und wieder, wie oben beschrieben, wechselweise mit Acetylen und Chlor behandelt. Aus dem heiß abgessenen Reaktionsprodukt

scheiden sich neue Mengen von Hexachloräthan ab, das man ebenfalls durch Absaugen und Abpressen gewinnt. Dieses Verfahren kann man öfters wiederholen. Um die schließlich verbleibende Mutterlauge aufzuarbeiten, destilliert man einen Teil des darin enthaltenen Schwefelchlorürs ab, um eine Anreicherung an Hexachloräthan herbeizuführen, so daß beim Erkalten des Rückstandes neue Kristallabscheidungen stattfinden.

Um das so erhaltene rohe Hexachloräthan zu reinigen, sublimiert man es im Wasserdampfstrom, indem man als Kühler und gleichzeitig als Vorlage zweckmäßig einen großen Rundkolben benutzt. Das Sublimat wird durch Absaugen und Abpressen von Wasser befreit und aus Alkohol umkristallisiert.

Referate.

I. 3. Pharmazeutische Chemie.

B. Fischer. Einiges über Sterilisation und ihre Anwendung in der Apotheke. (Apoth.-Ztg. 21, 179—181. 7./3. 1905. Berlin.)

Verf. bespricht das Sterilisieren von Flüssigkeiten in Apotheken und empfiehlt für Mengen bis zu ca. 200 ccm die Verwendung von Infundierbüchsen mit durchlöcherter Unterseite und zylinderförmigem Aufsatz. Eine solche Vorrichtung stellt einen Sterilisierapparat einfacher Konstruktion für strömenden Wasserdampf vor. Als Flaschenverschluß empfiehlt er Gummiplatten nach Soxhlet und mit Mull unterlegte und mit Pergamentpapier überbundene Wappetropfen. Für Flüssigkeitsmengen von ca. 1 ccm empfiehlt er — im Text näher beschriebene, eigens dazu ausgezogene Glasröhren, Ampullen —, die mit der betreffenden Flüssigkeit beschickt, zugeschmolzen und durch einstündiges Erhitzen im strömenden Wasserdampf oder Kochen in einer Schale mit Wasser — erforderlichen Falles Kochsalzlösung — sterilisiert werden. *Fritzsche.*

Utz. Zur Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser. (Chem.-Ztg. 30, 299—300. 4./4. 1906. Würzburg.)

Da die Filtration des Wassers durch Papier Fehlerquellen einschließt, wird für die Untersuchung trüber Wässer die Verwendung des Neubauer-Tiegels empfohlen. Das Filtrat dient zur Bestimmung der oxydierbaren Stoffe, während der Tiegelinhalt nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen und gegebenenfalls weiter untersucht werden kann. Zweckmäßig werden die suspendierten Bestandteile zuerst absitzen gelassen und erst zuletzt in den Tiegel gebracht, um die Filterschicht nicht vorzeitig zu verstopfen. *C. Mai.*

Bruno Domenico. Über die Anwendung der Bierhefe in der Therapie. Klinisch-therapeutische Studie. (Zentralbl. f. Stoffw. u. Verdauungs-Krankh. 6, 000. Nov. 1905. Cervinara.)

Von sämtlichen Bierhefepräparaten gibt Verf. wegen der gleichmäßigen, therapeutischen Wirkung und der Haltbarkeit in Pulverform der „Trygase-Riedel“ den Vorzug. In allen 14 erwähnten

Krankheitsfällen verschiedenster Art — Furunkulosis, chronische Bronchitis, Diabetes usw. — hat Verf. günstige Erfolge zu verzeichnen. Verf. erblickt vor allem darin einen Vorteil, daß es durch Trygasezufuhr Diabetikern ermöglicht wird, eine gewisse Quantität kotbildender Substanzen, vor allem Brot, zu genießen, weil sich durch die Hefe ein Teil der Kohlenhydrate umsetzen läßt. Der Gebrauch von Bierhefe als Medikament hat sich als absolut unschädlich erwiesen. *Fritzsche.*

Sartorius. Zur Aufbewahrung der Blutegel. (Apothekerztg. 21, 7. 3./1. 1906. Marburg.)

Verf. erblickt günstige Lebensbedingungen für Blutegel darin, daß man sie in einer weithalsigen, 3—5 l fassenden hellen Glasflasche aufbewahrt, die zu $\frac{9}{10}$ mit Leitungswasser gefüllt ist und gleichzeitig mehrere hühnereigroße, mit Algen bewachsene Steine aus fließendem Gewässer enthält. Die Flasche ist mit Leinwand oder Gaze zu verschließen und an einen hellen Ort ans Fenster zu stellen. Die Pflanzen entwickeln so viel Sauerstoff, als die Blutegel zum Leben gebrauchen, und verwenden ihrerseits wieder alles, was die Egel abgeben. Im Verlauf von sieben Monaten war ohne Wasserwechsel kein einziger gestorben. *Fritzsche.*

Dr. C. Wulff. Natrium arsenicum. (Apothekerztg. 20, 1025—1029. 15./12. 1905.)

Verf. tritt für die Aufnahme von Natriumarseniat an Stelle der Arsensäure ins Ergänzungsbuch zum deutschen Arzneibuch ein. Er erinnert daran, daß die verschiedensten Pharmakopöen bisher kein einheitliches Präparat hierin führen. Es steht jedoch nach dem Brüsseler Kongreß zur Vereinheitlichung der Vorschriften für starkwirkende Arzneimittel, im Jahre 1902, eine einheitliche Vorschrift in Aussicht. Hierzu schlägt Verf. vor, nicht das wasserfreie, sondern das 7 Mol. Kristallwasser haltige Salz — $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — aufzunehmen, weil ersteres hygroskopisch, letzteres dagegen unter normalen Temperatur- und Luftverhältnissen durchaus beständig ist. Auch tritt Verf. für eine einheitliche Prüfungsvorschrift dieses Präparates ein. Er bringt die jodometrische Methode, wie sie bereits im Ergänzungsbuch für die Natriumarseniatlösung vorgesehen ist, in Vorschlag. *Fritzsche.*